

Can. US 5,272, 201

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-136311

(43)公開日 平成6年(1994)5月17日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z	7415-4 J		
C 0 8 F 293/00	M R C	7142-4 J		
C 0 9 D 11/10	P T S	7415-4 J		

審査請求 有 請求項の数18(全 16 頁)

(21)出願番号	特願平5-29513	(71)出願人	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ ントン、マーケット・ストリート 1007
(22)出願日	平成5年(1993)2月19日	(72)発明者	シエアウーフワー・マー アメリカ合衆国ペンシルベニア州19317, チャッツフォード、コンステイテューショ ンドライブ29
(31)優先権主張番号	8 3 9 5 3 3	(74)代理人	弁理士 高木 千嘉 (外2名)
(32)優先日	1992年2月20日		
(33)優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 顔料配合インクジェットインク用アミン含有ブロックポリマー

(57)【要約】

【目的】 改善された分散安定性を有する水性インクジ  
ェットインクの提供。

【構成】 この水性インクジェットインクは水性担体媒  
質、7.0より低いpH値を有する顔料、並びに少なくと  
も1つの塩基性アミン官能基を有する疏水性ポリマーよ  
りなるAブロックと、非イオン性ポリマー及び酸性官能  
基を含有するポリマーよりなる群から選択される親水性  
ポリマーよりなるBブロックとよりなるABブロックポ  
リマーよりなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 水性担体媒質；

(b) 7.0より低いpHを有する顔料；並びに

(c)(1) 少なくとも1つの塩基性アミン官能基を有する疏水性ポリマーを包含するAブロック

(2) 非イオン性ポリマー及び酸性官能基を有するポリマーよりなる群から選択される親水性ポリマーを包含するBブロックよりなるABブロックポリマーを包含する水性インクジェットインク組成物。

【請求項2】 Aブロックがアミン官能を持つモノマーを重合させることによって製造される請求項1記載のインク。

【請求項3】 Aブロックがジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ト-ブチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート及びジエチルアミノエチルアクリレートよりなる群から選択されるモノマーを重合させることによって製造される請求項2記載のインク。

【請求項4】 Aブロックがアミン含有開始剤を使用して製造される請求項1記載のインク。

【請求項5】 該少なくとも1つのアミン基がAブロックの開放末端にある請求項1記載のインク。

【請求項6】 該少なくとも1つのアミン基がAブロックの中にある請求項1記載のインク。

【請求項7】 該Aブロックが複数のアミン基を有し、該アミン基の1つがAブロックの開放末端にある請求項1記載のインク。

【請求項8】 Bブロックがメタクリル酸、アクリル酸、ヒドロキシエチルメタクリレート、エトキシトリエチレングリコールメタクリレートよりなる群から選択されるモノマーから製造される請求項1記載のインク。

【請求項9】 Bブロックが全ブロックポリマーの全重量を基にして10～90%である請求項1記載のインク。

【請求項10】 Bブロックが有機塩基、アルカノールアミン、アルカリ金属水酸化物及びそれらの混合物よりなる群から選択される中和剤で中和される請求項9記載のインク。

【請求項11】 中和剤がアルカリ金属水酸化物である請求項10記載のインク。

【請求項12】 該インクがインクの全重量を基にして約0.1～15%の顔料、0.1～3.0%のブロックコポリマー及び70～99.8%の水性担体媒質を含有する請求項7記載のインク。

【請求項13】 水性担体媒質が水又は水と少なくとも1種の有機溶剤との混合物を包含する請求項1記載のインク。

【請求項14】 有機溶剤が多価アルコールである請求項13記載のインク。

【請求項15】 顔料粒子が約0.005～15ミクロ

ンの大きさを有する請求項1記載のインク。

【請求項16】 該インクが約20～70ダイン/cmの範囲の表面張力及び20℃において約1.0～10.0cPの範囲の粘度を有する請求項1記載のインク。

【請求項17】 更に表面活性剤を包含する請求項1記載のインク。

【請求項18】 水性インクジェットインク組成物であって

(a) インク組成物の全重量を基にして重量で約70%～約99.89%の範囲で存在する、水及び水と少なくとも1種の水溶性有機溶剤との混合物よりなる群から選択される水性担体媒質；

(b) 7.0より低いpHを有する顔料；

(c)(1) 少なくとも1つの塩基性アミン官能基を有する疏水性ポリマーを包含するAブロック；及び(2) 非イオン性ポリマー及び酸性官能基を有するポリマーよりなる群から選択される親水性ポリマーを包含するBブロックよりなるABブロックポリマーであって、このABブロックポリマーはインク組成物の全重量を基にして重量で約0.1%～約30%の範囲で存在するもの；並びに

(d) 表面活性剤を包含し、該インクジェットインクが20℃において約1.0～約10.0cPの範囲の粘度及び約30～約70ダイン/cmの範囲の表面張力を有する組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、インクジェットプリンター用水性顔料配合インク(pigmented inks)に関し、更に詳細には顔料分散剤がアミン含有ジブロックポリマーである、改善された安定性を有する水性顔料配合インクに関する。

## 【0002】

【従来の技術】インクジェット印刷は、電子信号に応答する情報、例えばコンピューターによって発生されるものを記録する衝撃を用いない方法である。プリンターの中においては、電子信号は、基材、例えば紙又は透明フィルム上に沈積されるインクの小滴を生じる。インクジェットプリンターは、その信頼性、比較的静かな操作、プリントの質及び低いコストのために市場で広く受け入れられている。然又はバブルジェットのドロップオンデマンドプリンターが特に成功しており、事務所又は家庭において個人用コンピューターのための出力装置として広く用いられている。

【0003】インクジェットプリンター用インク着色剤として色素及び顔料が共に使用されている。しかし、色素をベースとしたインクは、顔料をベースとしたインクに比していくつかの不利な点を有している。それらは通常きわめて水溶性であり、基材上で乾燥して後もそうである。それらは水と接触することによって再溶解され、

水の流れにさらされる時には消える。又、色素画像は、フェルトペンマーカと接触するとよごれる。その外、それらは顔料に比して貧弱な光安定性を示し、事務所の蛍光照明の条件下でさえも退色することが知られている。即ち、色素をベースとしたインクジェットインクは、水分抵抗及び比較的大きな光安定性を要求する応用を使用するのには適していないことが多い。しかし、顔料は改善された水及びよごれ抵抗及び改善された光安定性を与える。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】インクジェット印刷技術において3つの主なインクに関係した問題がある。それらは(1)プリントの質、(2)乾燥速度及び(3)信頼性である。プリントの質は、光学密度、エッジの鋭さ／フェザリング、スプレーその他の加工等の因子によって主に決定され、主要なものはプリンターの解像である。乾燥速度は、処理速度、したがって生産性を決定する。現在のインク装置中主な欠陥は、競合する技術を使用するプリンターと比べて相対的に低い印刷速度にある。用紙送りプリンターにおいては、インクは続く用紙の接触の前に乾燥しなければならず、そうでなければインクは汚れるので、主な障害はインクの乾燥速度である。

【0005】乾燥は、液体ビヒクルの蒸発と基材中へのインクの浸透との両方によって起こる。蒸発は溶剤の蒸気圧によって決定され、一方浸透は、インクと基材との間の界面エネルギーにより、又基材の多孔性によって決定される。水性インクの場合には、浸透剤、例えば有機補助溶剤及び表面活性剤の使用がインクの浸透の速度を大きくする手段として当該技術において知られている。

【0006】すべてのインクジェット印刷装置について第三の主な問題は、操作の間及び操作の中間のノズルの障害である。この障害又は閉塞は、ビヒクルが蒸発して空気／液体の界面においてインクの固体成分が析出又は晶出することのためであることが多い。顔料添加インクにおいては、障害の別の一因は、蒸発によって起こされる溶剤の組成の変化のため分散された顔料が凝集することである。他の信頼性の問題には、物理的又は化学的な変化によって見られるインクの貯蔵安定性、装置材料との相容性及び焼付け条件の変動に対する対応力が含まれている。

【0007】色素をベースとしたインクの技術において実用化されているような、前記の要件に適合するようにバランスのとれた特性を持つインクを処方するために浸透剤、閉塞防止剤及び表面活性剤を含む補助溶剤を使用することは、しかし、顔料分散液の不安定化を起こす傾向がある。即ち、凝集及び沈降に対して顔料分散液を安定にすることができるかぎり、顔料は色素に代える別の有用な手段である。したがって、他のインク成分の存在下に適当な顔料分散液の安定性が得られ、かつインクジ

ェットカートリッジの寿命を通して安定であり続ける分散剤の必要性が存する。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、速乾性インクジェットインクに要求される要件に適合するのに特に合っている顔料配合水性インク組成物であって、

(a) 水性担体媒質；

(b) 7.0より低いpHを有する顔料；並びに

(c)(1) 少なくとも1つの塩基性アミン官能基を有する疏水性ポリマーを包含するAブロック

(2) 非イオン性ポリマー及び酸性官能基を有するポリマーよりなる群から選択される親水性ポリマーを包含するBブロックよりなるABブロックポリマーを包含するインク組成物を提供する。

【0009】本発明のインクジェット組成物は、一般にインクジェットプリンター、そして特に熱インクジェットプリンターにおいて使用するのに特に適している。このインクは、特定の施用に望まれる光安定性、汚れ抵抗性、粘度、表面張力、光学密度及び閉塞抵抗性のバランスを与えるように特定のインクジェットプリンターの要件に合わせる事ができる。

#### 【0010】水性担体媒質

水性担体媒質は、水又は水と少なくとも1種の水溶性有機溶剤との混合物を包含する。普通脱イオン水が使用される。水溶性有機溶剤の代表的な例は、1990年4月11日に出願された本出願人の米国特許出願US 5,810,750に開示されている。この開示を参照によって本明細書に組込むものとする。水と水溶性有機溶剤との混合物の選択は、特定の施用の要件、例えば所望の表面張力及び粘度、選択された顔料、インクの乾燥時間、並びにインクが印刷される媒質基材の型によってきまる。

【0011】少なくとも2つのヒドロキシル基を有する水溶性有機溶剤、例えばジエチレングリコールと脱イオン水との混合物が水性担体媒質として好ましく、水は、水性担体媒質の全重量を基にして、30%～95%、好ましくは60%～95%よりなる。水性担体媒質の量は、有機顔料が選択されるときにはインクの全重量を基にして約70～99.8%、好ましくは約94～99.8%であり、無機顔料が選定されるときには約25～99.8%、好ましくは約70～99.8%である。

#### 【0012】顔料

ここで使用される「顔料」(pigment)なる用語は、不溶性の着色剤を意味する。本発明の分散剤との所望の酸-塩基相互作用を得るためには、顔料は顔料粒子の表面に酸性基を有する必要がある。即ち、顔料は $\text{pH} < 7.0$ を持たなければならない。このような顔料は当該技術において周知である。例えば、カーボンブラックはすべて、製造条件によって種々の程度にその表面に、本来主として酸性、例えばカルボキシル性、キノン性、ラクト

ン性又はフェノール性の基の化学吸収され (chemisorbed) 酸素化されたコンプレックスを有している。顔料表面上のこれらの酸性基は、分散剤に塩基性官能物、例えばアミンとの結合部位をもたらす。酸-塩基相互作用は、ウァンデルワールス力又は水素結合より強いと考えられ、その故に顔料への分散剤の結合が強くなり、分散液の安定性は大きくなる。これらの酸性表面構成成分は、ひとまとめにして「揮発性分」(Volatile Content) といわれ、乾燥したカーボンブラックを950℃に加熱した後の重量損失率として表わされる。カーボンブラックの中には、その揮発性分を増大させるために、通常種々の酸化剤を用いる後処理によって意図的に酸化されている表面を持つものがある。

【0013】顔料自体が酸性基を有しているか、又は酸性基、例えばスルホン酸、燐酸又はカルボン酸基を有する薬剤によって表面が改質されている、酸性表面を持つ他の顔料は、本発明において等しく有用である。有利に使用することができる顔料の例は、アゾ、アンスラキノ、チオイソインドゴ、オキサジン、キノアクリドン、酸性染料のレーキ及びトナー、銅フタロシアニン及びその誘導体、並びにそれらの種々の混合物及び修飾物を包含する。

【0014】顔料粒子は、インクジェット印刷装置を、特に通常10ミクロン〜50ミクロンの範囲の直径を有する押出しノズルにおいてインクが自由に流れることを許容する程度に小さいことが必要である。粒子径は又、顔料分散液の安定性にも影響を及ぼし、この安定性はインクの全寿命を通してきわめて重要である。微小粒子のブラウン運動は、粒子が凝集するのを防止するのに役立つ。最高の色強度及び光沢のためにも小さい粒子を使用することが望ましい。有用な粒径の範囲は約0.005ミクロン〜15ミクロンである。好ましくは、顔料粒径は0.005〜1ミクロンの範囲であるべきである。選択された顔料は、乾いた又は湿った形態、例えばブレスケーキとして使用してよい。

【0015】有機顔料の場合には、インクは重量で約30%までの顔料を含有することができるが、大い熱インクジェット印刷の施用の場合には全インク組成物の重量で、一般に約0.1〜15%、好ましくは約0.1〜8%の範囲である。無機顔料が選択される場合には、インクは、有機顔料を用いる対比されるインクの場合より高い重量百分率の顔料を含有する傾向があり、場合によっては約75%のような高率であってよい。無機顔料は一般に有機顔料より高い比重を有しているからである。

【0016】ABブロックポリマー

本発明のABジブロックポリマーは、少なくとも1つの塩基性アミノ基を有する疎水性ポリマーを包含するAブロック及び非イオン性ポリマー及び酸性官能基を有するポリマーよりなる群から選択された親水性ポリマーを包含するBブロックよりなる。本発明のインク組成物は、

Aブロックと顔料との間の結合が改善され、即ちより安定な分散液を形成する。

【0017】Aブロックは、アミン含有モノマーのホモポリマー又はアミン含有モノマーの他のモノマーとのコポリマーであってよい。アミン含有モノマーの例は、ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA)、ジエチルアミノエチルメタクリレート、*t*-ブチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ビニルピリジン、*N*-ビニルピロリドン、4-アミノスチレン等を包含する。Aブロックのためにアミン含有モノマーと共に使用することができるモノマーは、メチルメタクリレート(MMA)、*n*-ブチルメタクリレート(BMA)、2-エチルヘキシルメタクリレート(EHMA)、ベンジルメタクリレート(BzMA)、2-フェニルエチルメタクリレート(PEMA)、ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)、メタクリロニトリル、グリシジルメタクリレート、ソルビルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、スチレン、4-メチルスチレン、ビニルナフタレン及びフェニルアクリレートを包含する。

【0018】このポリマーのAブロックは、少なくとも1つの塩基性アミノ基を含有する。Aブロックとして特に有用なのは、Aブロックの内部又は開放末端に、即ちBブロックから最も遠い各Aブロックの末端にアミン基を有するポリマー又はコポリマーである。好ましくは、Aブロックは、開放末端及びブロックの内部にアミン基を有するポリマー又はコポリマーである。Aブロック中いくつかのアミン基が存在していてよいが、アミン基の数は、Aブロックを親水性にしないことを確実にするように注意が払われなければならない。

【0019】アミン官能性は、有利にはアミン官能性を持つモノマーを重合させることによってAブロック中に導入することができる。各Aブロックの開放末端(即ちAブロックとBブロックの間の連結から離れたAブロックの末端)において少なくとも1つのアミン基を持つABブロックポリマーをつくる好ましい方法は、アミン含有開始剤を使用して重合を開始させる「リビング」重合技術である。リビング重合技術は当該技術において周知であり、J. Amer. Chem. Soc., 1983, 105, 5706中Webster, "Anionic Polymerization: Principles and Practice", Academic Press, NY, 1983中Mortonにより記述されたアニオン重合、又は"Ring Opening Polymerization", NY, 1984, 1巻, 461頁中Ivinらによって記述された開環重合により例示されている。

【0020】上記の重合技術のためのアミン含有開始剤の例は

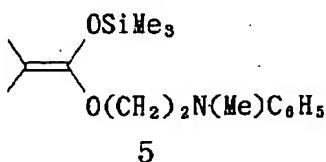
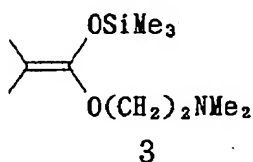
(1) メタクリレートのアニオン重合の場合には; 1-(ジメチルアミノ)メチルフェニル-1-フェニル

1-ヘキシリチウム $\underline{1}$ 〔これはn-ブチリチウムの1-(ジメチルアミノエチルフェニル)-1-フェニルエチレンとの反応によって製造することができる〕;

(2) ラクトンの開環重合の場合には; 3-ジメチルアミノプロピオン酸ナトリウム $\underline{2}$ ;

(3) グループトランスファー重合の場合には; 1-(2-ジメチルアミノエトキシ)-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-プロペン $\underline{3}$ ; 3-ジメチルアミノ-1-メトキシ-2-メチル-1-トリメチルシロキシ-1-プロペン $\underline{4}$ ; 3-ジエチルアミノ-1-メトキシ-2-メチル-1-トリメチルシロキシ-1-プロペン $\underline{5}$ を包含する。

【0021】グループトランスファー重合のための他の

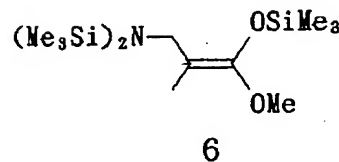
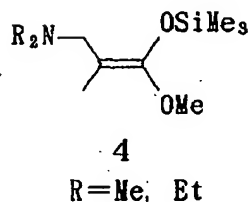
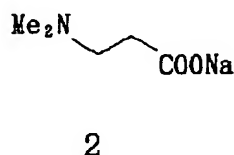


【0023】アミン末端基を持つブロックポリマーの製造のためのアミン含有開始剤の使用の別法は、アミン含有連鎖移動剤による連鎖移動、アミン含有停止試薬による停止、及び官能末端ブロックポリマーのアミン含有試薬との反応である。例えば、Hertlerら、U.S. 4,656,233によって記述されているメタアクリレートのグループトランスファー重合における連鎖移動剤としてアミン含有2-アリールプロピオンニトリルを逐次使用すると末端アミノ基が導入される。アルデヒドは、グループトランスファー重合の停止剤であることがMacromolecules, 1986, 19, 1775中Sogahらによって示されているので、アミン含有アルデヒドを用いるグループトランスファー重合によって製造されたリビングブロックポリマーの停止は、アミン末端ブロックコポリマーを与える。リビング重合法、例えばグループトランスファー重合によって製造されたヒドロキシ末端ブロックポリマーの反応は、

アミン含有シリルケテンアセタール開始剤は、J. Organomet. Chem, 1972, 46, 59中Ainsworthらによって記述された一般操作によってアミノエステルから容易に製造することができる。マスクされたアミン、例えば3-ビス(トリメチルシリル)アミノ-1-メトキシ-2-メチル-1-トリメチルシロキシ-1-プロペン $\underline{6}$ 〔これは、シリル保護基のフルオリドを触媒とする除去の後第一アミン末端基を持つブロックポリマーを製造する手段を与える〕を含有するグループトランスファー重合開始剤を使用することが望ましいことがある。

【0022】

【化1】



潜在性のあるアミン含有試薬、例えばイソシアネートと反応する。

【0024】Bブロックの機能は、水性担体媒質中顔料の分散を容易にすることである。Bブロックは、親水性、又は水溶性のポリマー又はコポリマーである。Aブロックと顔料表面との間の所望の酸/塩基相互作用を妨害しないために、Bブロックは、非イオン性であるか又は酸性でなければならない。Bブロックは、酸と非イオン性親水性モノマーとのコポリマー、例えば後述するものであってもよい。それは、酸又は非イオン性親水性モノマーの他の非アミン含有モノマー、例えばAブロック中使用されるものであってもよい。代表的な酸モノマーは、メタクリル酸(MAA)及びアクリル酸を包含する。代表的な非イオン性親水性モノマーは、ヒドロキシエチルメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレートを包含する。

【0025】酸含有ポリマーは直接つくりことができ、又は重合の後除去されるブロッキング基でブロックされたモノマーからつくりことができる。ブロッキング基の除去の後アクリル酸又はメタクリル酸を生じるブロックされたモノマーの例は、トリメチルシリルメタクリレート、トリメチルシリルアクリレート、1-ブトキシエチルアクリレート、1-エトキシエチルアクリレート、2-エトラヒドロピラニルアクリレート、t-ブチルメタクリレート及び2-エトラヒドロピラニルメタクリレートを包含する。酸又は非イオン性親水性モノマーは、Bブロック組成物の10~100%の範囲、好ましくは20~100%の範囲で使用することができる。Bブロックは、一般に全ブロックポリマーの重量で10~90、好ましくは25~60%を構成する。

【0026】水性媒質中にBブロックを可溶化するためには、Bブロック中に含まれる酸基の塩をつくり出す必要があることがある。酸モノマーの塩は、有機塩基、アルカノールアミン、アルカリ金属水酸化物及びそれらの混合物、例えば1990年4月11日に出願された本出願人の特許出願US 5,071,451に開示されているものから選択される対成分によってつくり出すことができる。この開示を参照によって本明細書に組込むものとする。

【0027】本発明を実施する際有利に選択されるブロックポリマーは、20,000未満、好ましくは15,000未満、そして典型的には1,000~5,000の範囲の数平均分子量を有する。

【0028】ブロックポリマーは、全インク組成物の重量で約0.1~30%の範囲、好ましくは全インク組成物の重量で約0.1%~8%の範囲で存在する。ポリマーの量があり高くなる場合には、インクの色密度は許容できず、所望のインク粘度を維持することが困難となる。不十分なブロックポリマーが存在する場合には、顔料分子の分散安定性は悪影響を受ける。

#### 【0029】他の成分

特定の施用のための要件に合致して、種々の型の水性添加剤を使用してインク組成物の特性を修正することができる。アミン含有ABジブロックポリマー分散剤の外に表面活性化化合物を使用してよい。これらはアニオン性、非イオン性又は両性表面活性剤であってよい。非ポリマー系及び若干のポリマー系表面活性剤の詳細なリストは、1990 M.Cutcheon's Functional Materials, 北アメリカ版, Manufacturing Confection Publishing Co., Glen Rock, NJの110~129頁にリストされている。この開示を参照によって本明細書に組込むものとする。ある種の表面活性剤はある種のインク組成物と相容性でなく、顔料分散液を不安定にすることがあることが当該技術において知られている。特定の表面活性剤の選定は、印刷される媒質基材の型にも大いに依存する。特定のインク組成物中使用される特定の基材のために適当な表面活性

剤を当業者は選択することができることが予期される。水性インクにおいては、表面活性剤は、インクの全重量を基にして、0.01~5%、好ましくは0.2~2%の量で存在してよい。

【0030】インク組成物の浸透及び閉塞阻止特性を改善する補助溶剤を添加してもよく、そして事実好ましい。このような補助溶剤は当該技術において周知である。有利に使用することができる補助溶剤の例は、下の実施例において使用されたものを包含する。

【0031】殺生物剤をインク組成物中使用して微生物の生育を阻止することができる。Dowicides(登録商標)(Dow Chemical, Midland, MI), Niosept(登録商標)(Huls America, Inc., Piscataway, NJ), Qridines(登録商標)(Qin Corp., Cheshire, CT), Nopocides(登録商標)(Henkel Corp., Ambler, PA), Troysans(登録商標)(Troy Chemical Corp., Newark, NJ)及び安息香酸ナトリウムがこのような殺生物剤の例である。

【0032】金属イオン封鎖剤、例えばEDTAも包含させて重金属不純物の有害な効果を除くことができる。他の既知の添加剤、例えば保湿剤、粘度調整剤及び他のアクリル系又は非アクリル系ポリマーも、上述したインク組成物の種々の特性を改善するために添加することができる。

#### 【0033】インクの特性及び製造

本発明のインク組成物は、他のインクジェットインク組成物と同じ方式で製造される。顔料分散液は、水中で選択された顔料とABブロックポリマーとをブレミックスすることによって製造される。分散工程は、水平ミニミル、ボールミル、アトリッター中か、又は少なくとも1000psiの液圧において液体ジェット相互作用室内の複数のノズルにこの混合物を通すことによって達成され、水性担体媒質中顔料粒子の均一な分散液を得る。顔料添加インクを濃縮された形態でつくり出すことが一般に望ましく、後で適当な液体で希釈してインクジェット印刷の系中使用するのに適当な濃度とする。希釈により、インクは特定の施用に望まれる粘度、色、色相、飽和密度及びプリント領域適用範囲に調整される。

【0034】ジェット速度、小滴の分離長さ、滴の大きさ及び液流の安定性は、表面張力及びインクの粘度によって大いに影響される。インクジェット印刷系を用いて使用するのに適している顔料添加インクジェットインクは、20℃において約20ダイン/cm~約70ダイン/cmの範囲、更に好ましくは30ダイン/cm~約70ダイン/cmの範囲の表面張力を持つべきである。許容される粘度は、20℃において20cP以下、好ましくは約1.0cP~約10.0cPの範囲である。このインクは、広い範囲の押出し条件、即ち熱インクジェット印刷の場合の駆動電圧及びパルス幅、ドロップオンデマンド装置又は連続装置の場合の圧電素子の駆動振動数、並びにノズルの形状及び大きさと相容れる物理的特性を有する。そ

れらは、種々のインクジェットプリンター、例えば連続、圧電式ドロップオンデマンド及び熱またはバブルジェットドロップオンデマンドによって使用することができ、そして特に熱インクジェットプリンター中使用するのに特に適合されている。

【0035】このインクは、長期間すぐれた貯蔵安定性を有し、インクジェット装置中凝固しない。媒体基材、例えば紙、繊維、フィルム等上のインクの固定は、迅速かつ正確に実施することができる。印刷されたインクの画像は、清澄な色調、高い密度、すぐれた水抵抗性及び光堅牢性を有する。更に、このインクはインクジェット印刷装置と相容れ、又それらは本質的に無臭である。

【0036】

【実施例】

ポリマーの製造

下に述べるいくつかの操作においては、ポリマーは、アミン含有開始剤、1-(2-ジメチルアミノエトキシ)-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-プロペンを使用して製造された。この開始剤は次の操作によって製造された。

【0037】0～15℃に保たれた乾燥ジクロロメタン1L中2-ジメチルアミノエタノール（蒸留された）83.66g（94.3mL、0.939モル）及びトリエチルアミン（Aldrichゴールドラベル）95g（131mL）の溶液に機械攪拌下塩化イソブチリル100g（98.3mL、0.939モル）を1滴ずつ添加した。この混合物を室温において30分間攪拌し、水中重炭酸ナトリウム100gの溶液で処理した。有機層を希重炭酸ナトリウム溶液で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、蒸留してジメチルアミノエチルイソブチレート、bp 59～64℃（8～10mm）を得た。

【0038】<sup>1</sup>H NMR (360MHz, ベンゼン-d<sub>6</sub>): 1.06(d, J=6.6Hz, 6H Me<sub>2</sub>CH), 2.05(s, 6H CH<sub>3</sub>N), 2.33(t, J=6Hz, 2H CH<sub>2</sub>N), 2.39(sept, J=6.6Hz, 1H Me<sub>2</sub>CH), 4.11(t, J=6Hz, 2H CH<sub>2</sub>Q. 分析C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>として計算値: C 60.35, H 10.76, N 8.80; 実測値: C 60.82, H 10.95, N 9.01。

【0039】-5～0℃のテトラヒドロフラン300mL中ジイソプロピルアミン（Aldrichゴールドラベル）31.78g（44mL、0.314モル）の溶液にヘキサン（196mL）中1.6N n-ブチルリチウム0.314モルを約30分間にわたって添加した。0℃において30分後、この溶液を-78℃に冷却し、温度を-70℃より下に保ちながら上に製造したジメチルアミノエチルイソブチレート50g（0.314モル）を添加した。次に-70℃より低温でクロロトリメチルシラン34.11g（39.9mL、0.314モル）を添加した。室温まで上った後、この混合物をロータリーエヴァポレーター上濃縮し、残留物をヘキサンで処理し、アルゴン気流中濾過した。濾液を回転蒸発器上で濃縮し、スピニング

バンドカラム中蒸留して1-(2-ジメチルアミノエトキシ)-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-プロペン45.4g, bp 39～42.5℃（0.5mm）を得た。

【0040】<sup>1</sup>H NMR (360MHz, ベンゼン-d<sub>6</sub>): 0.22(s, 9H SiMe<sub>3</sub>), 1.67(s, 3H =CCH<sub>3</sub>), 1.77(s, 3H =CCH<sub>3</sub>), 2.12(s, 6H NCH<sub>3</sub>), 2.46(t, J=6Hz, 2H CH<sub>2</sub>N), 3.85(t, J=6Hz, 2H CH<sub>2</sub>Q. 分析C<sub>11</sub>H<sub>25</sub>OSiN<sub>2</sub>として計算値: C 57.09, H 10.89, N 6.05, Si 12.14; 実測値: C 57.27, H 11.11, N 6.17, Si 11.37. IR (ニート): 1705cm<sup>-1</sup> (C=Q, C=O吸収なし)。

【0041】製造A

ポリω-2-β-ジメチルアミノエチルイソブチレート（ブチルメタクリレート〔46モル%〕-b-メタクリル酸〔54モル%〕）、アミン開始剤//BMA//MAA（開始剤//9//10）

THF 90mL中1-(2-ジメチルアミノエトキシ)-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-プロペン2.08g（2.36mL、8.97ミリモル）、テトラブチルアンモニウムピアセートヘキサハイドレート（THF中0.04M）0.5mL及びビス（ジメチルアミノ）-メチルシラン0.8g（1.0mL、6ミリモル）の溶液を10分間放置した。次にブチルメタクリレート（アルゴン気流中塩基性アルミナのカラムを通すことによって精製）11.1g（12.4mL、78ミリモル）及びビス（ジメチルアミノ）-メチルシラン0.4g（0.5mL、3ミリモル）の混合物を添加しようとから1滴ずつ添加した。添加の過程で反応混合物の温度は27℃から48℃まで上昇した。添加の完了後、温度が約2℃まで下降した時、2-テトラヒドロピラニルメタクリレート（アルゴン気流中塩基性アルミナのカラムを通すことによって精製）15.3g（15.0mL、89.9モル）及びビス（ジメチルアミノ）-メチルシラン0.4g（0.5mL、3ミリモル）の混合物の1滴ずつの添加を開始した。添加の過程で反応混合物の温度は57℃に上昇した。<sup>1</sup>H NMRによるこの溶液の試料の分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。メタノール10mLの添加の後、溶液を減圧下に蒸発させた。残留ポリω-2-β-ジメチルアミノエチルイソブチレート（ブチルメタクリレート〔46モル%〕-b-テトラヒドロピラニルメタクリレート〔54モル%〕）をジクロロメタンに溶解し、メタノール中に析出させた。このポリマーを真空オーブン中138℃に加熱してテトラヒドロピラニルエステル基を分解し、ポリω-2-β-ジメチルアミノエチルイソブチレート（ブチルメタクリレート〔46モル%〕-b-メタクリル酸〔54モル%〕）20.8gを得た。

【0042】このポリマー8gをテトラヒドロフランとイソプロパノールとの混合物（重量で3:2）8gで予めぬらし、16.9%のポリマー溶液が得られるまで水



酸化カリウム (0.984N溶液) と混合することによってこのブロックポリマーを中和した。

#### 【0043】製造B

ポリω-2-β-ジメチルアミノエチルイソブチレート (2-ジメチルアミノエチルメタクリレート [9モル%] -c-o-n-ブチルメタクリレート [32モル%] -b-メタクリル酸 [59モル%]、アミン開始剤//O MAEMA//BMA//MAA (開始剤//2//7//10) THF 30mL中1-(2-ジメチルアミノエトキシ)-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-プロペン 5.55g (6.31mL, 24ミリモル) 及びテトラブチルアンモニウムピアセテート0.1mLの溶液に、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート (アルゴン気流中塩基性アルミナのカラムを通すことによって精製) 7.6g (8.1mL, 48ミリモル) とn-ブチルメタクリレート (アルゴン気流中塩基性アルミナのカラムを通すことによって精製) 23.9g (26.7mL, 168ミリモル) の混合物を添加しようとして添加した。添加の過程で反応混合物の温度は27℃から61℃まで上昇し、温度上昇を緩和するために氷浴を使用した。添加の完了及び冷却浴の除去の後、温度が32℃であった時、トリメチルシリルメタクリレート49.4g (56.1mL, 312ミリモル) の1滴ずつの添加を開始した。添加の過程で反応混合物の温度は56℃に上昇し、一方全部で1.2mLのテトラブチルアンモニウムピアセテート (プロピレンカーボネート中0.04M) を4回の添加で添加し、THF 20mLを添加して粘度を低下させた。<sup>1</sup>H NMRによるこの溶液の試料の分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。テトラブチルアンモニウムフルオリドテトラハイドレート (メタノール中0.03M) 70mLを添加して後、溶液を12時間還流した。この溶液を、回転蒸発器を用いて減圧下に濃縮してポリω-2-β-ジメチルアミノエチルイソブチレート (2-ジメチルアミノエチルメタクリレート [9モル%] -c-o-n-ブチルメタクリレート [32モル%] -b-メタクリル酸 [59モル%] の40.58%の固定分の溶液80gを得た。

【0044】ポリマー溶液27.3gを均質な10%の溶液が得られるまで水酸化カリウム (45%溶液) 6.3g及び脱イオン水76.4gと混合することによってこのブロックポリマーを中和した。

#### 【0045】製造C

ポリ (メタクリル酸 [50モル%] -b-ブチルメタクリレート [50モル%])、BMA//MAA (10//10)

12リットルのフラスコに機械攪拌機、温度計、窒素入口、乾燥管出口及び添加ろうとを設置した。このフラスコにテトラヒドロフラン (THF) 3750g及びp-キシレン7.4gを仕込んだ。供給物I (テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート、アセトニトリル

中1.0M溶液3.0mL)を開始し、150分にわたって添加した。供給物II (トリメチルシリルメタクリレート、1976g (12.5M))を0.0分において開始し、30分にわたって添加した。400分において、上の溶液に乾燥メタノール780gを添加し、この混合物を蒸留した。蒸留の第一段階の間に、沸点55℃未満のもの1300.0gがフラスコから取り出された。除去されるメトキシトリメチルシラン (bp 54℃) の理論値は1144.0gである。沸点が76℃に上昇する第二段階の間蒸留を継続した。蒸留の第二段階の間に全部で5100gのi-プロパノールを添加した。全部で8007gの溶剤が除去され、ポリ (メタクリル酸-b-ブチルメタクリレート) を生じた ( $M_n = 2400$ ; 52.1%の固形分)。

【0046】均質な10%ポリマー溶液が得られるまでポリマー溶液500gを水酸化カリウム (45.6%の溶液) 114.6g及び脱イオン水1,879gと混合することによってこのブロックポリマーを中和した。

#### 【0047】製造D

ポリω-2-β-ジメチルアミノエチルイソブチレート (ブチルメタクリレート [22モル%] -c-o-2-フェニルエチルメタクリレート [22モル%] -b-メタクリル酸 [56モル%])、アミン開始剤//BMA//PEMA//MAA (開始剤//5//5//13) THF 100mL中1-(2-ジメチルアミノエトキシ)-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-プロペン2.31g (10ミリモル)、テトラブチルアンモニウムピアセテートヘキサハイドレート (THF中0.04M) 0.5mL及びビス (ジメチルアミノ) -メチルシラン0.8g (1.0mL, 6ミリモル) を10分間放置した。次にブチルメタクリレート (アルゴン気流中塩基性アルミナのカラムを通すことによって精製) 7.2g (8.0mL, 50ミリモル)、2-フェニルエチルメタクリレート (アルゴン気流中塩基性アルミナのカラムを通すことによって精製) 9.5g (9.4mL, 50ミリモル) 及びビス (ジメチルアミノ) -メチルシラン0.8g (1.0mL, 6ミリモル) の溶液を10分間放置した。次にブチルメタクリレート (アルゴン気流中塩基性アルミナのカラムを通すことによって精製) 7.2g (8.0mL, 50ミリモル)、2-フェニルエチルメタクリレート (アルゴン気流中塩基性アルミナのカラムを通すことによって精製) 及びビス (ジメチルアミノ) -メチルシラン0.8g (1.0mL, 6ミリモル) の混合物を添加しようとして1滴ずつ添加した。添加の過程で反応混合物の温度は25℃から46℃まで上昇した。添加の完了後、温度が約1℃低下した時、2-テトラヒドロピラニルメタクリレート (アルゴン気流中塩基性アルミナのカラムを通すことによって精製) 22.1g (21.7mL, 130ミリモル) の混合物の1滴ずつの添加を開始した。添加の過程で、反応混合物の温度は60℃に上昇



した。<sup>1</sup>H NMRによるこの溶液の試料の分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) は、 $M_n=2280$ 、 $M_w=3270$ 、 $M_w/M_n=1.4$ を示した。メタノール25 mLの添加の後、この溶液を減圧下に蒸発させた。残留ポリマーをジクロロメタンに溶解し、メタノール中に析出させてω-2-β-ジメチルアミノエチルイソブチレート-ポリ(ブチルメタクリレート〔22モル%〕-c-o-2-フェニルエチルメタクリレート〔22モル%〕-b-2-テトラヒドロピラニルメタクリレート〔56モル%〕) 23 gを得た。このポリマーを真空オーブン中120℃に36時間加熱してテトラヒドロピラニルエステル基を分解し、ポリω-2-β-ジメチルアミノエチルイソブチレート(ブチルメタクリレート〔22モル%〕-c-o-2-フェニルエチルメタクリレート〔22モル%〕-b-メタクリル酸〔56モル%〕) 16.8 gを得た。

【0048】均質な12.4%のポリマー溶液が得られるまでポリマー16.6 gを水酸化カリウム(0.984 N溶液) 59.5 g及び脱イオン水57.9 gと混合することによってこのブロックポリマーを中和した。

#### 【0049】製造E

ポリ(メタクリル酸〔56モル%〕-b-ブチルメタクリレート〔22モル%〕-c-o-2-フェニルエチルメタクリレート〔22モル%〕)、BMA/PEMA//MAA(5/5//13)

THF 250 mL中1-メトキシ-1-トリメチル-シロキシ-2-メチル-1-プロペン3.48 g(4.04 mL, 20ミリモル)、テトラブチルアンモニウムピアセテートヘキサハイドレート(THF中0.04 M) 1 mL及びビス(ジメチルアミノ)メチルシラン0.8 g(1.0 mL, 6ミリモル)の溶液を10分間放置した。次に2-テトラヒドロピラニルメタクリレート(アルゴン気流中塩基性アルミナのカラムを通すことによって精製) 44.5 g(43.6 mL, 261ミリモル)及びビス(ジメチルアミノ)メチルシラン0.8 g(1.0 mL, 6ミリモル)の混合物を添加しようとから1滴ずつ添加した。添加の過程で反応混合物の温度は25℃から50℃まで上昇した。添加の完了の後、温度が約1℃低下した時、ブチルメタクリレート(アルゴン気流中塩基性アルミナのカラムを通すことによって精製) 14.7 g(16.4 mL, 103ミリモル)、2-フェニルエチルメタクリレート(アルゴン気流中塩基性アルミナのカラムを通すことによって精製) 19.6 g(19.4 mL, 103ミリモル)及びビス(ジメチルアミノ)メチルシラン0.8 g(1.0 mL, 6ミリモル)の混合物の1滴ずつの添加を開始した。添加の過程で反応混合物の温度は56℃に上昇した。<sup>1</sup>H NMRによるこの溶液の試料の分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。メタノール15 mLの添加の後、ポリマーをメタノール中析出させ、ポ

リ(2-テトラヒドロピラニルメタクリレート〔56モル%〕-b-ブチルメタクリレート〔22モル%〕-c-o-2-フェニルエチルメタクリレート〔22モル%〕) 29.2 gを得た。GPCによる分析は、 $M_n=4310$ 、 $M_w=4500$ 、 $M_w/M_n=1.05$ を示した。このポリマーを真空オーブン中130℃に20時間加熱してテトラヒドロピラニルエステル基を分解し、ポリ(メタクリル酸〔56モル%〕-b-ブチルメタクリレート〔22モル%〕-c-o-2-フェニルエチルメタクリレート〔22モル%〕) 20.7 gを得た。

【0050】ポリマー20 gをテトラヒドロフランとイソプロパノールとの混合物(重量で3:2) 20 gで予めぬらし、次に均質なポリマー溶液が得られるまで水酸化カリウム(0.984 N溶液) 71.7 gと混合することによってこのブロックポリマーを中和した。

#### 【0051】製造F

ポリω-2-β-ジメチルアミノエチルイソブチレート(2-ジメチルアミノエチルメタクリレート〔9モル%〕-c-o-2-フェニルエチルメタクリレート〔35モル%〕-b-メタクリル酸〔56モル%〕)、アミン開始剤/DMEAMA/PEMA/MMA(開始剤//2/8//13)

THF 30 mL中1-(2-ジメチルアミノエトキシ)-1-トリメチル-シロキシ-2-メチル-1-プロパン4.86 g(5.52 mL, 21.0ミリモル)、テトラブチルアンモニウムピアセテートヘキサハイドレート(THF中0.04 M) 0.1 mLの溶液に2-ジメチルアミノエチルメタクリレート(蒸留及びアルゴン気流中塩基性アルミナのカラムを通すことによって精製) 6.6 g(7.1 mL, 42ミリモル)及び2-フェニルエチルメタクリレート(アルゴン気流中塩基性アルミナのカラムを通すことによって精製) 31.9 g(31.6 mL, 168ミリモル)の混合物を添加しようとから添加した。反応混合物の温度は、添加の過程で62℃に上昇し、温度上昇を緩和するために氷浴を使用した。添加の完了の後、温度が26℃であった時、トリメチルシリルメタクリレート43.2 g(49 mL, 273ミリモル)の1滴ずつの添加を開始した。添加の過程で反応混合物の温度は45℃に上昇し、一方全部で1.25 mLのテトラブチルアンモニウムピアセテートヘキサハイドレート(THF中0.04 M)を9回の添加で添加した。<sup>1</sup>H NMRによるこの溶液の試料の分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。THF 55 mL、メタノール56 mL及びテトラブチルアンモニウムフルオリドトリハイドレート0.086 g(2.7ミリモル)の添加の後、溶液を9時間還流した。次にTHF 50 mLを添加し、更に9時間還流を継続した。ロータリーエヴァポレーターを用いて減圧下溶液を蒸発させた。固体残留物を真空オーブン中80℃において9時間乾燥してポリω-2-β-ジメチルアミノエチルイソブチレート(2-ジメチルア

ミノエチルメタクリレート〔9モル%〕-c-o-2-フェニルエチルメタクリレート〔35モル%〕-b-メタクリル酸〔56モル%〕) 57gを得た。このポリマーの<sup>1</sup>H NMR分析は、トリメチルシリル基が実質的に残っていないことを示した。

【0052】ポリマー30gをテトラヒドロフランとイソプロパノールとの混合物（重量で3:2）30gで予めぬらし、次に均質なポリマー溶液が得られるまで水酸化カリウム（45.6%の溶液）13g及び脱イオン水127gと混合することによってこのブロックポリマーを中和した。

#### 【0053】製造G

ポリ（メタクリル酸〔56モル%〕-β-2-フェニルエチルメタクリレート〔44モル%〕）、MAA//PEMA（13//10）

THF 30mL中1-メトキシ-1-トリメチル-2-メチル-1-プロペン3.13g（3.63mL、18ミリモル）及びテトラブチルアンモニウムピアセテートヘキサハイドレート（THF中0.04M）0.1mLの溶液にトリメチルシリルメタクリレート37g（42mL、234ミリモル）を添加しようとから1滴ずつ添加した。反応混合物の温度が27℃から37℃まで上昇するに従って、全部で1.9mLの追加のテトラブチルアンモニウムピアセテート溶液を11回に分けて添加した。添加の完了後、温度が約1℃低下した時、溶液を氷浴中冷却し、2-フェニルエチルメタクリレート（アルゴン気流中塩基性アルミナのカラムを通すことによって精製）34.3g（34mL、181ミリモル）の1滴ずつの添加を開始した。添加の過程で反応混合物の温度は23℃から32℃まで上昇した。<sup>1</sup>H NMRによるこの溶液の試料の分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。THF（100mL）を添加して粘度を低下させた。メタノール50mL中テトラブチルアンモニウムフルオリドトリハイドレート0.1モル%の添加の後、溶液を36時間還流し、減圧下蒸発させてポリ（メタクリル酸〔56モル%〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔44モル%〕）を得た。

【0054】ポリマー21gをテトラヒドロフランとイ

成 分	量 (重量部)
FW8、カーボンブラック顔料 (Degussa Corp., Allendale, NJ) (pH=4)	16.0
製造Cにおいて得られたポリマー	80.0
脱イオン水	64.0

顔料の塊又は乾燥凝集塊が見えなくなるまで攪拌することによって、プラスチックビーカー中上記の成分をブレミックスした。この混合物をミニモーターミル250（Eger Machinery Inc., Bensenville, IL 60106製造）に添加した。ミリングは、0.8mmのガラスビーズを用いて4500rpmにおいて30分間実施して、Brook

ソプロパノールとの混合物（重量で3:2）21gで予めぬらし、次に均質な15%ポリマー溶液が得られるまで水酸化カリウム（0.984N溶液）71.7g及び脱イオン水21.6gと混合した。

#### 【0055】製造H

ポリ（n-ブチルメタクリレート〔35モル%〕-c-o-2-ジメチルアミノエチルメタクリレート〔15モル%〕-b-メタクリル酸〔50モル%〕、BMA/DMAEMA//MAA（7/3//10）

3リットルのフラスコに機械攪拌機、温度計、窒素入口、乾燥管出口及び添加ろうとを設置した。フラスコにテトラヒドロフランTHF 812g及びp-キシレン4.9gを仕込んだ。供給物I（テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート、アセトニトリル中1.0M溶液1.2mL）を開始し、240分にわたって添加した。供給物II（トリメチルシリルメタクリレート、434g（2.75M））を0.0分において開始し、30分にわたって添加した。供給物IIの完了後90分に、供給物III（ブチルメタクリレート、272g（1.91M）及び2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、130g（0.828））を開始し、30分にわたって添加した。400分において、モノマーがすべて変換された時、上の溶液に乾燥メタノール344gを添加し、混合物を蒸留した。蒸留の第一段階の間に、フラスコから物質317.0gが取り出された。全部で162gのi-プロパノールを添加してポリ（n-ブチルメタクリレート〔35モル%〕-c-o-2-ジメチルアミノエチルメタクリレート〔15モル%〕-b-メタクリル酸〔50モル%〕（M<sub>n</sub>=2700; 35.08%の固形分）を得た。

【0056】次にこのブロックポリマー溶液に45%水酸化カリウム溶液を添加し、脱イオン水で希釈し、そして15%の均質な溶液が得られるまで混合することによってブロックポリマーを中和（90モル%において）した。

#### 【0057】試料製造

対照1：次の操作を使用して黒色顔料濃縮液を製造した：

成 分	量 (重量部)
FW8、カーボンブラック顔料 (Degussa Corp., Allendale, NJ) (pH=4)	16.0
製造Cにおいて得られたポリマー	80.0
脱イオン水	64.0

haven B-90粒子サイザー（Brookhaven Instruments Corp., Holtsville, NY）によって求めて133nmの最終粒径を有する10%顔料濃縮液を得た。最終pHは8.15であった。

【0058】実施例1：次の操作を使用して黒色顔料濃縮液を製造した：

成 分	量 (重量部)
-----	---------

FW8, カーボンブラック顔料	16.0
製造Aから得られたポリマー	47.2
脱イオン水	96.8

上の成分をプレミックスし、対照1中記載したとおりミリングして、Brookhaven B-90粒子サイザーによって求めて、129nmの最終粒径を有する10%顔料濃縮液を

得た。最終pHは8.3であった。

【0059】実施例2：次の操作を使用して黒色顔料濃縮液を製造した：

成 分	量 (重量部)
FW200, カーボンブラック顔料 (Degussa Corp., Allendale, NJ) (pH=2.5)	22
製造Bにおいて得られたポリマー	110
脱イオン水	88

上記の成分をプレミックスし、対照1中記載したとおりミリングして10%顔料濃縮液を得た。45.6% KOH溶液1.0gを添加してpHを7.52に調節した。Brookhaven B-90粒子サイザーによって求めて最終粒径は1

25nmであった。

【0060】対照2：次の操作を使用して黒色顔料濃縮液を製造した。

【0061】

成 分	量 (重量部)
FW200, カーボンブラック顔料	30.0
製造Eにおいて得られたポリマー	100.0
脱イオン水	70.0

上記の成分をプレミックスし、対照1中記載したとおりミリングして15%顔料濃縮液を得た。KOH溶液(0.984N, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)を添加してpHを7.60に調節し、この濃縮液を脱イオン水で希釈して10%の顔料濃度を得た。Brookhaven

B-90粒子サイザーによって求めて最終粒径は127nmであった。

【0062】実施例3：次の操作を使用して黒色顔料濃縮液を製造した：

成 分	量 (重量部)
FW200, カーボンブラック顔料	33.2
製造Dにおいて得られたポリマー	134.0
KOH溶液, 0.984N (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)	30.0
脱イオン水	134.8

上記の成分をプレミックスし、対照1中記載したとおりミリングして、Brookhaven B-90粒子サイザーによって求めて、128nmの最終粒径を有する10%顔料濃縮

液を得た。最終pHは7.60であった。

【0063】対照3：次の操作を使用して黒色顔料濃縮液を製造した：

成 分	量 (重量部)
FW200, カーボンブラック顔料	15.0
製造Gにおいて得られたポリマー	50.0
脱イオン水	85.0

顔料の塊又は乾燥凝集塊が見えなくなるまで10~15分間攪拌することによって上記の成分をプレミックスした。次にこの混合物をミニミル100(Eiger Machinery Inc., Bensenville, IL)に仕込んだ。ミリングを3500rpmにおいて1時間実施した。分散液を3M 114A液体フィルターバッグ(3M St. Paul, MN)を通して

真空濾過して、Brookhaven B-90粒子サイザーによって求めて、98nmの最終粒径を有する10%顔料濃縮液を得た。最終pHは7.72であった。

【0064】実施例4：次の操作を使用して黒色顔料濃縮液を製造した：

成 分	量 (重量部)
FW200, カーボンブラック顔料	15.0
製造Fから得られたポリマー	50.0
脱イオン水	85.0

上記の成分を機械攪拌によってプレミックスした。45% KOH溶液(J. T. Baker Inc., Phillipsburg, NJ)数滴を添加してpHを7.3に調節した。この混合物をマ

イクロフルイダイザー(Microfluidics Corp., Newton, MA)に9.000~11.000psiの液圧下5回通して、Brookhaven B-90粒子サイザーによって求めて、

104nmの最終粒径を有する10%顔料濃縮液を得た。

# 【0065】安定性試験

上のインクの分散安定性を、各々20℃において4時間及び70℃において4時間よりなる4回の温度サイクルにインクの試料をかけて後Brookhaven BI-90粒子サイ

ザー上にデルタnmで粒径の変化を測定することによって求めた。結果を下の表1に示す。

# 【0066】

# 【表1】

補助溶剤又は表面活性剤	デルタ nm						
	C1	E1	E2	C2	E3	C3	E4
補助溶剤 <sup>1</sup> :							
ネオペンチルグリコール (2,2-ジメチル-1,2-エポキシプロパンジオール)	68	9	0	0	0	0	0
3,3-ジメチル-1,2-エポキシブタンジオール	58	7	6	15	0	2	1
1,2,4-エポキシトリオール	2	0	0	42	0	21	9
Dowanol (登録商標) TBH	F	F <sup>3</sup>	20	F	4	7	2
ブチルカルビトール	F	F	10	F	5	11	9
Liponic (登録商標) EG-1	74	10	1	F	10	15	9
N-アセチルエタノールアミン	44	3	2	F	25	47	19
1-エチル-2-ピロリジノン	49	6	0	F	8	0	5
1,4-シクロヘキサジメタノール	44	0	0	26	0	0	0
表面活性剤 <sup>2</sup> :							
Merpol (登録商標) SH	F	76	5	56	0	0	0
Aerosol (登録商標) MA-80/ Aerosol (登録商標) OT (2/1)	74	17	3	14	0	0	0
Surfynol (登録商標) CT-136	98	24	0	0	0	0	0
Surfynol (登録商標) 465	F	29	0	37	0	6	0
Triton (登録商標) X-100	F	21	3	3	0	9	0
Synthrapol (登録商標) KB	F	36	0	78	0	42	0

【0067】このデータに基づいて、Aブロック上アミン官能を有するポリマーの場合安定性は、非アミン含有ポリマーより顕著に改善された。実施例の最初のセット(E1, E2対C1)においては、E1におけるようにAブロックの開放末端において1つのアミン基を持つものが非アミン含有対照C1より顕著な安定性の改善を生

じることをデータは示した。しかし、E2におけるようにこのブロック中更にアミン基を組み入れることにより、安定性は更に改善される。E3は、Aブロックの開放末端に1つのアミン基を有していた。E4は、Aブロックの開放末端及びAブロック中にアミン基を有していた。両実施例共、その夫々の非アミン含有対照より安定

性の改善を示した。

【0068】注：ネオペンチルグリコール、3,3-ジメチル-1,2-ブタンジオール、1,2,4-ブタントリオール、ブチルカルビトール、N-アセチルエタノールアミン、1-エチル-2-ピロリジノン、1,4-シクロヘキサジメタノールはAldrich Chemical Co., Milwaukee, WIから得られた。Dovanol（登録商標）TBHはDow Chemical Midland, MIから得られた。Liponic（登録商標）EG1はLipo Chemicals Inc., Paterson, NJから得られた。Merpol（登録商標）SHはE. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DEから得られた。Aerosol（登録商標）MA-80及びOTはAmerican Cyanamid Co., Wayne, NJから得られた。Surfynol（登録商標）CT-

成 分	量 (重量部)
実施例3の顔料濃縮液	10.0
3,3-ジメチル-1,2-ブタンジオール	1.9
脱イオン水	8.1

このインクを熱インクジェットペン中に充填し、Hewlett Packard DeskJetインクジェットプリンターを用いてGilbert ボンド紙（25%の綿、Mead Co., Dayton, OH）上にプリントした。円滑にプリントされ、インクはきわ

136及び465はAir Products and Chemicals, Inc., Allentown, PAから得られた。Triton（登録商標）X-100はRohm & Haas Co., Philadelphia, PAから得られた。Synthrapol（登録商標）KBはICI Americas, Inc., Wilmington, DEから得られた。

【0069】1. 補助溶剤は、全液体担体媒質の8%（重量）において試験された。

2. 表面活性剤は、全液体担体媒質の3%において試験された。

3. F=フロキュレーション肉眼可視

【0070】プリント試験

試験#1：次の組成を持つ黒色インクを処方した：

成 分	量 (重量部)
実施例3の顔料濃縮液	10.0
3,3-ジメチル-1,2-ブタンジオール	1.9
脱イオン水	8.1

めて迅速に紙に浸透してプリントは5秒以内に触って乾燥していた。プリント密度は1.02であった。

【0071】試験#2：次の組成を持つ黒色インクを処方した：

成 分	量 (重量部)
実施例1の顔料濃縮液	7.0
3,3-ジメチル-1,2-ブタンジオール	0.95
Liponic EG1	0.95
脱イオン水	11.1

このインクを熱インクジェットペン中に充填し、Hewlett Packard DeskJetインクジェットプリンターを用いてGilbert ボンド紙（25%の綿、Mead Co., Dayton, OH）上にプリントした。円滑にプリントされ、インクは迅速

に紙に浸透してプリントは5秒以内に触って乾燥していた。プリント密度は0.93であった。

【0072】試験#3：次の組成を持つ黒色インクを処方した：

成 分	量 (重量部)
実施例4の顔料濃縮液	7.0
ジエチレングリコール	0.95
ブチルカルビトール	1.52
Surfynol 465	0.19
脱イオン水	10.34

このインクを熱インクジェットペン中に充填し、Hewlett Packard DeskJetインクジェットプリンターを用いてGilbert ボンド紙（25%の綿、Mead Co., Dayton, OH）上にプリントした。円滑にプリントされ、インクはきわめて迅速に紙に浸透してプリントは5秒以内に触って乾

燥していた。プリント密度は0.94であった。

【0073】実施例5：次の成分をビーカーに順番にゆっくり添加し、混合した。

【0074】

成 分	量 (g)
製造Hにおいて得られたポリマー	133.3
FW200カーボンブラック顔料	40.0
脱イオン水	26.7

顔料の塊又は乾燥凝集塊が見えなくなるまで攪拌を10～15分間継続した。次にこの混合物をミニミル100（Eger Machinery Inc., Bensenville, IL）に仕込んだ。ミリングを3500rpmにおいて1時間実施した。分散液を3M 114A液体フィルターバッグ（3M St.

Paul, MN）に通して真空濾過して10%の顔料及び2/1の顔料/ブロックポリマー比を有する顔料分散液を得た。

【0075】実施例6：次の成分をビーカーに順番にゆっくり添加し、混合した：

成 分	量 (g)
製造Cにおいて得られたポリマー	133.3
FW200カーボンブラック顔料	40.0
脱イオン水	26.7

顔料の塊又は乾燥凝集塊が見えなくなるまで攪拌を10～15分間継続した。この混合物を次にミニミル100 (Eiger Machinery Inc., Bensenville, IL) に仕込んだ。ミリングを3500rpmにおいて1時間実施した。分散液を3M 114A液体フィルターバッグ (3M St. Paul, MN 55144) に通して真空濾過した。このことによって10%の顔料及び2/1の顔料/ブロックポリマー比を有する顔料分散液がつくられた。

【0076】試験：以下酸性顔料及びアミン含有ブロックポリマーをベースとした分散液と酸性顔料及び非アミン含有ブロックポリマーをベースとした分散液との分散安定性の差異を示す。下にリストされた溶剤に分散液を添加して1%の顔料濃度を得た。次に分散特性を記述する：

分散 — 顔料粒子は均一に分離し、粒子のブラウン運動が明らかである。

やや凝集 — 顔料粒子は分離するが動かない (ブラウン運動の有意のしるしはない)。

凝集 — 顔料粒子は高度に密集し、密集体の間に大きな空隙がある。

成 分	量 (g)
実施例5からの分散液	50.0
ネオペンチルグリコール	15.0
Triton <sup>®</sup> X100 (Rohm & Haas, Philadelphia, PA)	3.0
脱イオン水	32.0

上記の成分を2時間混合した。仕上ったインクを2ミクロンのフィルターに通して濾過し、5.7cpsの粘度、34.0ダイン/cmの表面張力及び87nm(熱循環試験の後86nm)の粒径を有していた。このインクはすぐれた熱

#### 【0077】分散特性

溶 剤	実施例5	実施例6
水	分散	分散
DEG	分散	凝集
水/TBH	分散	凝集
水/ブチル/カルビ	分散	凝集
水/ブチルセロ	やや凝集	凝集
DEG=ジエチレングリコール		
水/TBH=80/20	水/トリエチレングリコール	
モノブチルエーテル		
水/ブチル/カルビ=80/20	水/ブチルカルビトール	
水/ブチルセロ=80/20	水/ブチルセロソルブ	

【0078】上のことは、酸性顔料及びアミン含有ポリマーから作られた分散液が酸性顔料及びアミンを含有しないポリマー分散剤からつくられたものより安定であることを示す。

【0079】実施例7：次の操作を使用して黒色インクを製造した：

安定性を有し、Hewlett Packard DiskJetプリンター (Hewlett Packard, Palo Alto, CA) 上明瞭にかつ均一な密度でプリントされる。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成5年6月23日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 水性担体媒質；

(b) 7.0より低いpHを有する顔料；並びに

(c) (1) 少なくとも1つの塩基性アミン官能基を有する疎水性ポリマーを包含するAブロック

(2) 非イオン性ポリマー及び酸性官能基を有するポリマーよりなる群から選択される親水性ポリマーを包含するBブロックよりなるABブロックポリマーを包含す

る水性インクジェットインク組成物。

【請求項2】 水性インクジェットインク組成物であつて

(a) インク組成物の全重量を基にして重量で約70%～約99.89%の範囲で存在する、水及び水と少なくとも1種の水溶性有機溶剤との混合物よりなる群から選択される水性担体媒質；

(b) 7.0より低いpHを有する顔料；

(c) (1) 少なくとも1つの塩基性アミン官能基を有する疎水性ポリマーを包含するAブロック；及び

(2) 非イオン性ポリマー及び酸性官能基を有するポリマーよりなる群から選択される親水性ポリマーを包含するBブロックよりなるABブロックポリマーであつて、このABブロックポリマーはインク組成物の全重量

を基にして重量で約0.1%～約30%の範囲で存在するもの；並びに

(d) 表面活性剤を包含し、該インクジェットインクが20℃において約1.0～約10.0cPの範囲の粘度及び約30～約70ダイン/cmの範囲の表面張力を有する組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、速乾性インクジェットインクに要求される要件に適合するのに特に合っている顔料配合水性インク組成物であって、

(a) 水性担体媒質；

(b) 7.0より低いpHを有する顔料；並びに

(c) (1) 少なくとも1つの塩基性アミン官能基を有する疎水性ポリマーを包含するAブロック

(2) 非イオン性ポリマー及び酸性官能基を有するポリマーよりなる群から選択される親水性ポリマーを包含するBブロックよりなるABブロックポリマーを包含するインク組成物を提供する。

成 分	量 (g)
実施例5からの分散液	50.0
ネオペンチルグリコール	15.0
Triton <sup>®</sup> X100 (Rohm & Haas, Philadelphia, PA)	3.0
脱イオン水	32.0

上記の成分を2時間混合した。仕上ったインクを2ミクロンのフィルターに通して濾過し、5.7cpsの粘度、34.0ダイン/cmの表面張力及び87nm(熱循環試験の後86nm)の粒径を有していた。このインクはすぐれた熱安定性を有し、Hewlett Packard DiskJetプリンター(Hewlett Packard, Palo Alto, CA)上明瞭にかつ均一な密度でプリントされる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0079

【補正方法】変更

【補正内容】

【0079】本発明の要旨およびその実施態様を以下に要約して示す。

1. (a) 水性担体媒質；

(b) 7.0より低いpHを有する顔料；並びに

(c) (1) 少なくとも1つの塩基性アミン官能基を有する疎水性ポリマーを包含するAブロック

(2) 非イオン性ポリマー及び酸性官能基を有するポリマーよりなる群から選択される親水性ポリマーを包含

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】ABブロックポリマー

本発明のABジブロックポリマーは、少なくとも1つの塩基性アミノ基を有する疎水性ポリマーを包含するAブロック及び非イオン性ポリマー及び酸性官能基を有するポリマーよりなる群から選択された親水性ポリマーを包含するBブロックよりなる。本発明のインク組成物は、Aブロックと顔料との間の結合が改善され、即ちより安定な分散液を形成する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】変更

【補正内容】

【0078】上のことは、酸性顔料及びアミン含有ポリマーから作られた分散液が酸性顔料及びアミンを含有しないポリマー分散剤からつくられたものより安定であることを示す。

実施例7：次の操作を使用して黒色インクを製造した：

するBブロックよりなるABブロックポリマーを包含する水性インクジェットインク組成物。

2. Aブロックがアミン官能を持つモノマーを重合させることによって製造される前項1記載のインク。

3. Aブロックがジメチルアミノエチルメタクリレート、ジェチルアミノエチルメタクリレート、*t*-ブチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート及びジェチルアミノエチルアクリレートよりなる群から選択されるモノマーを重合させることによって製造される前項2記載のインク。

4. Aブロックがアミン含有開始剤を使用して製造される前項1記載のインク。

5. 該少なくとも1つのアミン基がAブロックの開放末端にある前項1記載のインク。

6. 該少なくとも1つのアミン基がAブロックの中にある前項1記載のインク。

7. 該Aブロックが複数のアミン基を有し、該アミン基の1つがAブロックの開放末端にある前項1記載のインク。

8. Bブロックがメタクリル酸、アクリル酸、ヒドロキシエチルメタクリレート、エトキシトリエチレングリ



コールメタクリレートよりなる群から選択されるモノマーから製造される前項1記載のインク。

9. Bブロックが全ブロックポリマーの全重量を基にして10～90%である前項1記載のインク。

10. Bブロックが有機塩基、アルカノールアミン、アルカリ金属水酸化物及びそれらの混合物よりなる群から選択される中和剤で中和される前項9記載のインク。

11. 中和剤がアルカリ金属水酸化物である前項10記載のインク。

12. 該インクがインクの全重量を基にして約0.1～15%の顔料、0.1～30%のブロックコポリマー及び70～99.8%の水性担体媒質を含有する前項7記載のインク。

13. 水性担体媒質が水又は水と少なくとも1種の有機溶剤との混合物を包含する前項1記載のインク。

14. 有機溶剤が多価アルコールである前項13記載のインク。

15. 顔料粒子が約0.005～15ミクロンの大きさを有する前項1記載のインク。

16. 該インクが約20～70ダイン/cmの範囲の表面張力及び20℃において約1.0～10.0cPの

範囲の粘度を有する前項1記載のインク。

17. 更に表面活性剤を包含する前項1記載のインク。

18. 水性インクジェットインク組成物であって

(a) インク組成物の全重量を基にして重量で約70%～約99.89%の範囲で存在する、水及び水と少なくとも1種の水溶性有機溶剤との混合物よりなる群から選択される水性担体媒質；

(b) 7.0より低いpHを有する顔料；

(c) (1) 少なくとも1つの塩基性アミン官能基を有する疎水性ポリマーを包含するAブロック；及び

(2) 非イオン性ポリマー及び酸性官能基を有するポリマーよりなる群から選択される親水性ポリマーを包含するBブロックよりなるABブロックポリマーであって、このABブロックポリマーはインク組成物の全重量を基にして重量で約0.1%～約30%の範囲で存在するもの；並びに

(d) 表面活性剤を包含し、該インクジェットインクが20℃において約1.0～約10.0cPの範囲の粘度及び約30～約70ダイン/cmの範囲の表面張力を有する組成物。

フロントページの続き

(72) 発明者 ウォルター・レイモンド・ハートラー  
アメリカ合衆国ペンシルベニア州19348.  
ケネットスクエア、パーカーズビルロード  
1375

(72) 発明者 ハリー・ジョゼフ・スピネツリ  
アメリカ合衆国デラウェア州19802. ウィ  
ルミントン、ビッグロックドライブ4604

(72) 発明者 アーサー・チャールズ・シヨー  
アメリカ合衆国ペンシルベニア州19331.  
コンコードビル、ビー・オー・ボックス  
789